

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Signale der Methylgruppen der Ethylsubstituenten von $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}_4(\mu_3\text{-H})_4-(\mu_3\text{-D})_4]$ ($n = 0-4$).

diamagnetischen Molekül – d. h. in Abwesenheit von PIECS – unmöglich gewesen.

Mehrere Beispiele deuten an, daß in den NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen oft ungewöhnlich große Isotopeneffekte auf chemische Verschiebungen auftreten. Unter günstigen Begleitumständen können diese Isotopenverschiebungen Experimente (Markierungsstudien, dynamische NMR-Untersuchungen usw.) mit paramagnetischen Komplexen ermöglichen, welche mit diamagnetischen Molekülen unmöglich wären.

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von 1.004 g (8.17 mmol) CrCl_3 in 60 mL THF wurden unter Rühren 1.271 g (8.14 mmol) $\text{EtMe}_4\text{C}_5\text{Li}$ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. In diese Lösung wurden 8.1 mL (8.1 mmol) LiH-BEt_3 -Lösung (1.0 M in THF) langsam eingespritzt. Die Mischung wurde weitere 30 min gerührt, und dann wurde das THF unter Vakuum entfernt. Der so erhaltene klebrige braune Feststoff wurde mit Pentan extrahiert und der Extrakt filtriert. Die Pentanlösung wurde konzentriert und auf -30°C gekühlt, wobei 0.991 g (1.22 mmol, 60%) **1** ausfielen. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.9$ (s, 6H), 7.3 (s, 6H), 3.4 (s, 2H), 1.1 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 119.9$, 115.0, 111.2, 94.0, 91.6, 84.3, 37.6; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ (s), 2901(s), 2868(s), 2714(w), 1448(s), 1365(s), 1303(w), 1018(m), 945(w), 551(s) cm^{-1} . Analyse berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cr}_4$: C 65.65, H 8.97; gefunden: C 65.55, H 8.88. μ_{eff} (299 K) = $3.50 \mu_B$ ($1.75 \mu_B/\text{Cr}$).

[D₄]-1: Gleiches Verfahren wie oben beschrieben, außer der Verwendung von LiD-BEt_3 (95% D). Lieferte eine Mischung von $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}_4(\mu_3\text{-D})_4]$ (**[D₄]-1**, ca. 80%) und $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}_4(\mu_3\text{-D})_3(\mu_3\text{-H})]$ (**[D₃]-1**, ca. 20%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): **[D₄]-1**: $\delta = 6.8$ (s), 6.2 (s), 3.1 (s), 1.1 (s); **[D₃]-1**: $\delta = 7.0$ (s), 6.4 (s), 3.1 (s), 1.1 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): **[D₄]-1**: $\delta = 108.9$, 103.7, 100.5, 95.4, 93.4, 87.6, 33.7; **[D₃]-1**: $\delta = 111.7$, 106.7, 103.2, 95.1, 93.0, 86.8, 34.8.

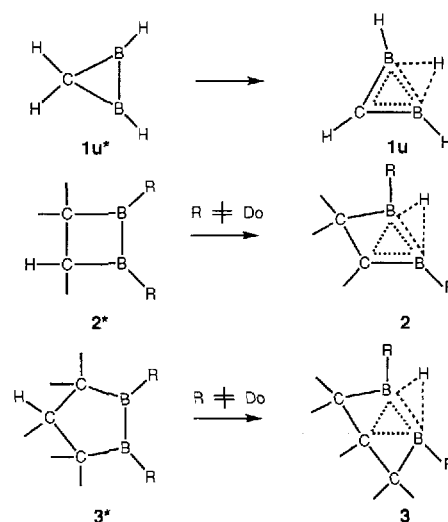
Eingegangen am 10. Juni 1994 [Z 7025]

- [1] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA, 1986.
- [2] a) R. R. Horn, G. W. Everett, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7173; b) B. Evans, K. M. Smith, G. N. La Mar, D. B. Viscio, *ibid.* **1977**, 99, 7070; c) K. H. Theopold, J. Silvestre, E. K. Byrne, D. S. Richeson, *Organometallics* **1989**, 8, 2001; d) N. Hebedanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 798; e) C. J. Medforth, F.-Y. Shiau, G. N. La Mar, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 590.
- [3] K. H. Theopold, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 263.
- [4] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1077.
- [5] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1988**, 20, 207.
- [6] a) L. R. Nevinger, J. B. Keister, *Organometallics* **1990**, 9, 2312; b) E. Band, E. L. Muetterties, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 639; c) J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 319.

Nichtklassische 1,2-Diboretane und 1,2-Diborolane**

Dirk Steiner, Christian Balzerit, Heinz-Jürgen Winkler, Nicolaos Stamatis, Matthias Hofmann, Paul von Rague Schleyer, Werner Massa und Armin Berndt*

Diboriran ist in der tautomeren H-verbrückten Form **1u** [***] (B-H-B-Diboriran) $^{[1,2]}$ $50.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ $^{[1b]}$ stabiler als in der klassischen Form **1u*** $^{[3]}$. Wir zeigen hier, daß auch bei den homologen 1,2-Diboretanen und 1,2-Diborolanen die nichtklassischen Strukturen **2** (B-H-B-Homodiboriran) und **3** (B-H-B-Dihomodiboriran) bevorzugt sind, wenn die Boratome Elektronenmangelzentren sind. Die bekannten 1,2-Diboretane $^{[4]}$ und 1,2-Diborolane $^{[5]}$ tragen an den Boratomen Dialkylamino-substituenten ($\text{R} = \text{Do} = \text{Donor}$), die den Elektronenmangel der Boratome aufheben und damit – wie üblich $^{[6]}$ – die klassischen Formen **2*** und **3*** begünstigen.



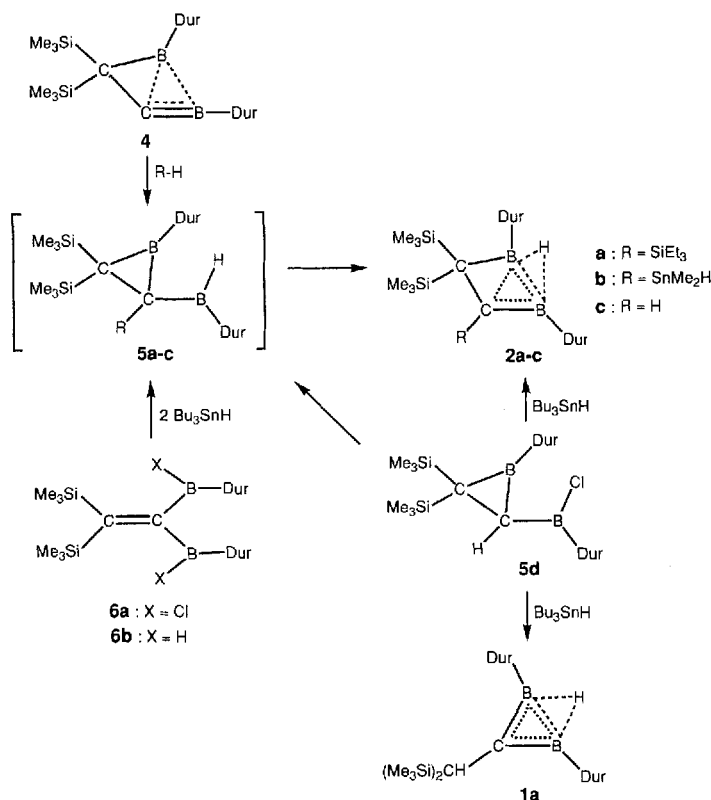
Die nichtklassischen 1,2-Diboretane **2a,b** (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) erhält man durch Addition von Triethylsilan bzw. Dimethylstannan an das Methylenboran **4** $^{[2b]}$. Zwischenprodukte dürften die Borylborene **5a,b** sein, die allerdings NMR-spektroskopisch auch dann nicht nachgewiesen werden können, wenn man die Gemische der genannten Reaktionskomponenten nicht wärmer als -40°C werden läßt. **2c** entsteht neben **1a** $^{[2b]}$ aus dem Borylborene **5d** $^{[7]}$ und Tributylstannan. In quantitativer Ausbeute erhält man **2c** aus **6a** $^{[2b]}$ und Tributylstannan, wobei als Primärprodukt **6b** zu erwarten ist, das sich durch intramolekulare Hydroborierung zunächst in **5c** umwandeln dürfte.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. D. Steiner, Dipl.-Chem. C. Balzerit, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, Dr. N. Stamatis, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. +6421/288917

Dipl.-Chem. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Cooperation und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken J. Gauss für das GIAO-MP2-Programm.

[***] Der Buchstabe u wird für die Stammverbindung einer Verbindungsklasse verwendet; mit einem Stern werden die (nichtexistierenden, aber vertrauten) klassischen Formen nichtklassischer Verbindungen gekennzeichnet.



Die NMR-Daten von **2a–c** (Tabelle 1) legen die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Verbindungen um H-verbrückte 1,2-Diboretane handelt. Um dies zu überprüfen, wurden die

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **1a** und **2a–c**.

1a: farblose Nadeln, Schmp. 175 °C, Ausbeute 50–80%. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -0.01$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.85 (s, 1H, CHSi_2), 2.24, 2.29 (je s, je 6H, *o*- und *m*- CH_3), 6.97 (s, 2H, *p*-H), 7.34 (br. s, 1H, BHB); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 0.1$ (q, 6C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 20.1, 20.4, (je q, je 4C, *o*- und *m*- CH_3), 20.5 (d, 1C, CHSi_2), 131.7 (d, 2C, *p*-C), 133.3 (s, 4C, *m*-C), 133.6 (br. s, 2C, *i*-C), 136.9 (s, 4C, *o*-C), 140.3 (br. s, 1C, CB_2); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 23$.

2a: farblose Kristalle, Schmp. 168 °C (Zers.), Ausbeute 78%. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = -0.10$, 0.16 (je s, je 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.73–0.96 (m, insges. 15H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.94 (br.), 2.13 (br.), 2.17, 2.25, 2.29, 2.46, 2.54 (br.) (je s, insges. 24H, *o*- und *m*- CH_3), 4.30 (br. s, 1H, BHB), 6.96, 7.05 (je s, je 1H, *p*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 2.7$, 3.2 (je q, je 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.6 (t, 3C, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 8.9 (q, 3C, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 19.7 (br.), 20.4, 20.5, 20.6, 21.8 (br.), 22.9 (je s, insges. 8C, *o*- und *m*- CH_3), 32.1 (s, 1C, CSi_2), 68.2 (s, 1C, CB_2), 130.8, 133.7 (je d, je 1C, *p*-C), 132.4, 132.7, 133.1 (br.), 133.6 (br.), 137.1, 138.6, 139.2 (br.), 139.8 (br.) (je s, je 1C, *o*- und *m*-C), 133.5, 137.0 (je br. s, je 1C, *i*-C); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3$, 48.

2b: farblose Kristalle, Schmp. 143 °C (Zers.), Ausbeute 71%. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = -0.14$, 0.17 (je s, je 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.44, 0.71 (je s, je 3H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$), 2.09, 2.15, 2.19, 2.25, 2.52 (je s, insges. 24H, *o*- und *m*- CH_3), 4.41 (br. s, 1H, BHB), 5.29 (s, 1H, SnH), 6.95, 7.10 (je s, je 1H, *p*-H, *Dur*); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 1.2$, 4.5 (je q, je 1C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$), 1.5, 1.8 (je q, je 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 20.4, 20.5, 20.7 (je q, insges. 8C, *o*- und *m*- CH_3), 35.0 (s, 1C, CSi_2), 73.9 (s, 1C, CB_2), 130.7, 135.6 (je br. s, je 1C, *i*-C), 131.7, 134.8 (je d, je 1C, *p*-C), 132.9, 133.7, 136.9, 139.1, 140.9 (je s, insges. 8C, *o*- und *m*-C); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 2$, 48; $^{119}\text{Sn-NMR}$ (149 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 57.3$ ($J(^{119}\text{Sn}, \text{H}) = 2216$ Hz).

2c: farblose Kristalle, Schmp. 150–152 °C, Ausbeute NMR-spektroskopisch quantitativ. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = -0.01$, 0.27 (je s, je 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.02 (br.), 2.10, 2.32 (br.), 2.38, 2.67, 2.83 (br.) (je s, insges. 24H, *o*- und *m*- CH_3), 3.34 (br., 1H, BHB), 3.98 (d, 1H, CHB, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 13.5$ Hz), 7.07, 7.20 (je s, je 1H, *p*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = -0.3$, 0.5 (je 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.0, 19.4 (br., je 1C, *o*- und *m*- CH_3), 18.8, 20.1, 20.2, 20.5, 20.6 (insges. 6C, *o*- und *m*- CH_3), 30.6 (1C, CSi_2), 73.8 (1C, $J(^{13}\text{C}, \text{H}) = 166$ Hz, CHB), 131.2, 134.6 (je 1C, *i*-C), 131.6, 134.3 (je 1C, *p*-C), 132.0, 132.6, 132.9, 138.1, 139.0, 140.4, 141.2 (insges. 8C, *o*- und *m*-C); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 5$, 44.

chemischen Verschiebungen der Stammverbindung **2u** berechnet (GIAO-MP2/tzp^[8,9]). Sie stimmen eindrucksvoll mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 2), wodurch das Vor-

Tabelle 2. Vergleich experimenteller und berechneter Daten von **2a–c**, **2u** und **2d**.

	2a	2b	2c	2u	2d
$\delta(^{11}\text{B}1)$	3	2	5	–2.6	–
$\delta(^{11}\text{B}2)$	48	48	44	+43.5	–
$\delta(^{13}\text{C}3)$	68.2	73.9	73.8	+71.2	–
$\delta(^{13}\text{C}4)$	32.1	35.0	30.6	+24.2	–
B1–B2 [pm]	179.9(3)	–	–	172.0	174.9
B2–C3 [pm]	147.2(3)	–	–	146.7	147.2
C3–C4 [pm]	158.9(3)	–	–	150.2	149.9
C4–B1 [pm]	156.9(3)	–	–	157.2	156.9
B1–C3 [pm]	172.3(3)	–	–	170.9	170.1
B1–H1 [pm]	122.7(3)	–	–	133.0	–
B2–H1 [pm]	136.9(3)	–	–	134.0	–
B2–B1–C3–C4 [°]	133.7(2)	–	–	140.3	141.0

liegen der nichtklassischen Struktur gestützt wurde. Diese konnte schließlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden: Abbildung 1 zeigt die Struktur von **2a** im Kristall^[10].

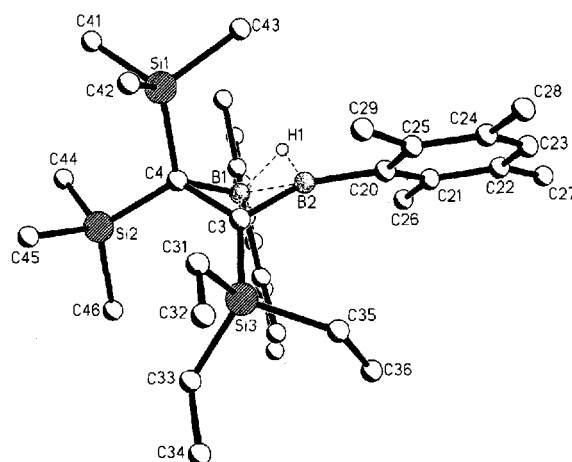
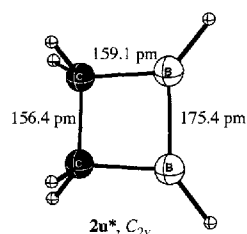


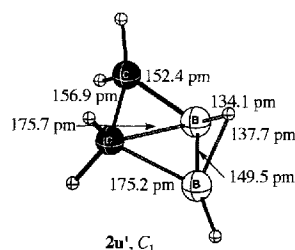
Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall.

Die Geometrie von **2a** stimmt gut mit der für **2u** berechneten überein (Tabelle 2), wenn man die Wirkung der Substituenten berücksichtigt: Die Durylreste an den Boratomen verringern deren Elektronenmangel und damit die Stärke der nichtklassischen Wechselwirkungen; die sterisch anspruchsvollen Trialkylsilylreste an C3 und C4 dürften für die Streckung der C3–C4-Bindung (158.9 gegenüber 150.0 pm in **2u**) und die stärkere Faltung längs der B1–C3-Bindung (46.3° gegenüber 39.7° in **2u**) verantwortlich sein. Eine NBO-Analyse^[11] (NBO = Natural-Bond-Orbital) ergab für die elektronische Struktur von **2u** folgende Ergebnisse: Für die Methylengruppe werden völlig klassische Bindungsverhältnisse ermittelt. Das CB_2 -Gerüst wird durch eine 2c2e- (zwischen dem nicht C-überbrückten C-B-Paar) und zwei 3c2e-Bindungen (BHB und BCB) zusammengehalten. Im 26.1 kcal mol^{–1} (MP2(fc)/6–31 G*) instabileren Isomer **2u'** sind die beiden Boratome außer über die zwei Dreizentren- (BHB und BCB) auch über eine zusätzliche „normale“ Zweizentrenbindung verknüpft. Das Kohlenstoffatom, nun auch als CH_2 -Gruppe, ist an die Boratome nur noch

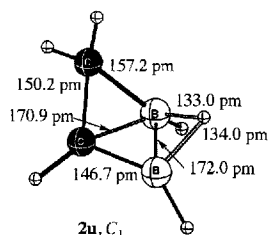
nichtklassisch (eine 3c 2e-Bindung) gebunden. Diese Verhältnisse finden ihren Ausdruck auch in den Abständen: Der kurze B2-C3-Abstand (**2a**: 147.2, **2u**: 146.7 pm) spiegelt den partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung wider, und der lange B-B-Abstand (**2a**: 179.9, **2u**: 172.0 pm) entspricht dem im durch zwei H-Atome überbrückten Diboran(6) **7**^[12, 13]. Das energiereichere Isomer **2u'** hat einen großen B2-C3-Abstand von 175.2 pm und einen kleinen B-B-Abstand (149.5 pm), der dem des nichtklassischen Diborans(4) **8**^[12, 14] ähnelt. Das klassische **2u*** entspricht keinem Energieminimum, sondern einem Übergangszustand.



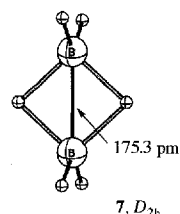
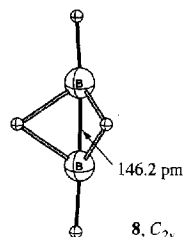
$$E_{\text{rel}} = 34.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$



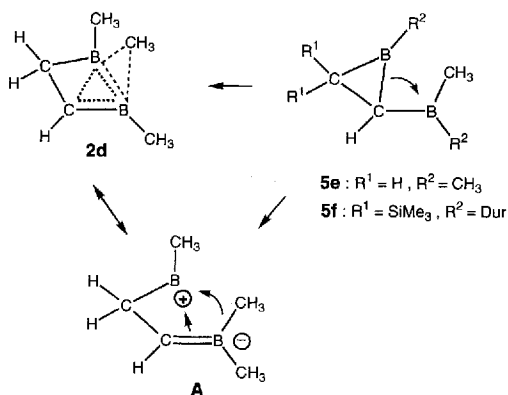
$$E_{\text{rel}} = 26.1 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

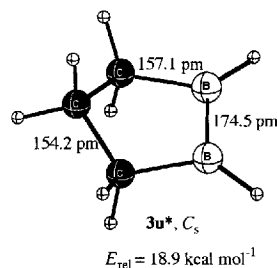


Die Geometrie der H-verbrückten 1,2-Diboretane unterscheidet sich nur wenig von der des methylverbrückten **2d**, die bei der Berechnung der Geometrie des Borylborirans **5e** erhalten wurde^[7]. Die elektronische Struktur der nichtklassischen 1,2-Diboretane **2** läßt sich danach auch als Konsequenz einer starken

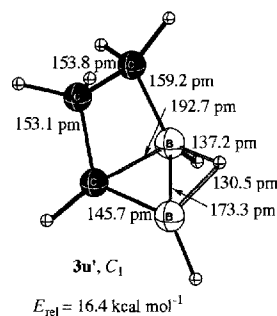


α -agostischen Wechselwirkung^[2b] zwischen dem Boryl-Boratom als Elektronenmangelzentrum und der benachbarten gespannten C-B-Bindung des Dreirings in **5** beschreiben; diese Wechselwirkung führt zur 3c 2e-Bindung zwischen B1, B2 und C3. Das dadurch positivisierte Boratom des Dreirings (vgl. Grenzformel **A**) tritt in β -agostische Wechselwirkung^[2b, 15] mit einer σ -Bindung (B-CH₃ bei **5e**, B-H bei **5a-c**) des Borylsubstituenten und bildet so die zweite 3c 2e-Bindung.

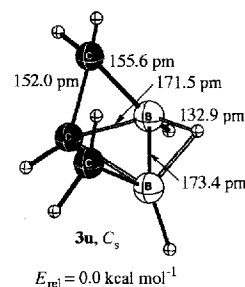
Eine schwache α -agostische Wechselwirkung dieses Typs (C-B-Hyperkonjugation) haben wir für das Borylboriran **5f** nachgewiesen^[7]. Wegen des sterisch anspruchsvollen Durylsubstituenten an den Boratomen in **5f** sind starke Wechselwirkungen, die bei **5e** zu **2d** führen, hier offensichtlich nicht möglich. Mit einem H-Atom statt der Methylgruppe am Boryl-Boratom können die großen Durylreste die starken nichtklassischen Wechselwirkungen allerdings nicht mehr verhindern. Für 1,2-Diborolan folgt aus den Rechnungen, daß die nichtklassische Form **3u'** nur 2.5 kcal mol⁻¹, die B-H-B-Dihomoform **3u** aber 18.9 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die klassische Form **3u*** (MP2(fc)/6-31 G* + 0.93ZPE).



$$E_{\text{rel}} = 18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$E_{\text{rel}} = 16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Experiment und Theorie ergeben also übereinstimmend, daß 1,2-Diboretane, in denen die Boratome nicht mit stark elektronendonierenden Gruppen substituiert sind, bevorzugt eine nichtklassische, H-verbrückte Homodiboranstruktur aufweisen. Für 1,2-Diborolane ist aufgrund von Rechnungen eine analoge Dihomodiboranstruktur zu erwarten.

Eingegangen am 21. Juni 1994 [Z 7058]

- [1] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843–4851; b) E. D. Jemmis, G. Subramanian, G. N. Srinivas, *ibid.* **1992**, *114*, 7939–7941.
- [2] a) R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779–781, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788; b) A. Berndt, *ibid.* **1993**, *105*, 1034–1058 bzw. **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [3] Das nichtklassische Diboriran mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom ist 17.5 kcal mol⁻¹ energieärmer als **1u***, aber 33.3 kcal mol⁻¹ energiereicher als **1u** [1 b].
- [4] A. Krämer, J.-K. Uhm, S. E. Garner, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1019–1021; R. Littger, H. Nöth, M. Thomann, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 275–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 295–297; W. Maringgele, A. Heine, M. Noltemeyer, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 25–35.

- [5] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 914–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 912–913; G. Knörzer, H. Seyffert, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1136–1138; G. Gabbert, W. Weinmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1670–1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1603–1605; G. Gabbert, H. Pritzkow, M. Kaschke, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1363–1368.
- [6] G. E. Herberich, H. Obst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975–976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969–970, zit. Lit.; M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466–2471.
- [7] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384–1386.
- [8] GIAO-MP2: a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert (ACESII, ein ab-initio-Programmsystem: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, Quantum Theory Project, University of Florida, FL, **1991**, **1992**). Die Abkürzung tzp steht für Triple-Zeta-Plus-Polarization-Basisätze: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [9] MP2 (fc)/6-31G*-Geometrien, berechnet mit Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defress, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **1992**.
- [10] Kristallstrukturbestimmung: farblose Kristalle von **2a** ($C_{34}H_{60}B_2Si_3$) wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei $-60^\circ C$ mit $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) untersucht. Kristallabmessungen $0.6 \times 0.5 \times 0.5$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 1166.9(2)$, $b = 1240.4(2)$, $c = 1348.1(3)$ pm, $\alpha = 76.81(3)^\circ$, $\beta = 83.68(3)^\circ$, $\gamma = 72.54(3)^\circ$, $V_{\text{cell}} = 1810.4 \times 10^{-30}$ m³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.054$ g cm⁻³; im Bereich $2\theta \leq 120^\circ$ wurden insgesamt 5665 Reflexe mit ω -Scans gemessen; alle 5357 unabhängigen Reflexe wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 13.3$ cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o^2 mit voller Matrix verfeinert. Ein Teil der H-Atome, darunter H 1, konnte aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden, der Rest wurde berechnet; alle wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend mitberechnet. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Damit resultiert $wR_2 = 0.1414$ entsprechend einem konventionellen $R = 0.049$ für 5062 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.36 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58380 angefordert werden.
- [11] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [12] Die hier angegebenen B-B-Abstände für **7** und **8** wurden auf dem gleichen Niveau berechnet wie die Geometrien von **2u** und **2u'**.
- [13] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3133–3134: $d(B-B) = 176$ pm.
- [14] L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4313–4319: $d(B-B) = 145.9$ pm.
- [15] Ausgehend von **A** ist die Wechselwirkung, die zur Methylbrücke in **2d** führt, γ -agostisch.

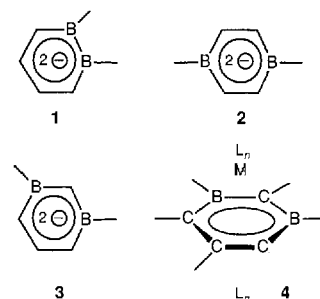
Ein 1,3-Diboratabenzol**

Christian Balzereit, Heinz-Jürgen Winkler,
Werner Massa und Armin Berndt*

Während Derivate des 1,2- und des 1,4-Diboratabenzols **1** bzw. **2** lange bekannt sind^[1, 2], wurde 1,3-Diboratabenzol **3** bisher nur in Form von π -Komplexen **4** mit Übergangsmetallen ($M = Co, Fe$) erhalten^[3, 4]. Wir stellen hier die erste Dilithiumverbindung **3a** eines 1,3-Diboratabenzols vor.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. C. Balzereit, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. +6421/28-8917

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



3a ist das einzige Produkt der Reduktion des Tetracarbahexaborans **5** mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF). Von siedendem 1,2-Dibrommethan wird **3a** zu **5** oxidiert. Für die zu **3a** und **5** isoelektronischen zwei- bzw. dreidimensionalen Arene^[5] **6** bzw. **7**^[6] ($R = \text{Alkyl}$) sind direkte Redoxumwandlungen ineinander nicht bekannt.

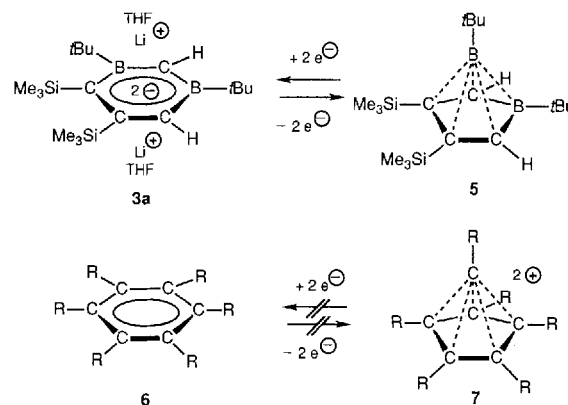
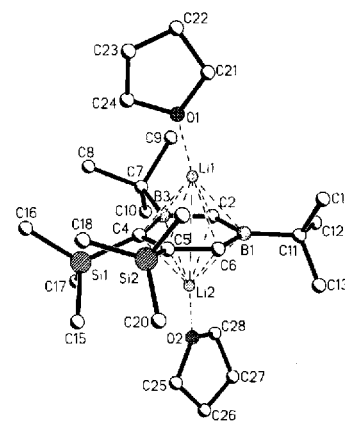


Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3a** im Kristall^[7]. Die von je einem THF-Molekül koordinierten Lithium-Ionen befinden sich – wie die Tetramethylethylendiamin(TMEDA)-koordinier-

Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm], die nicht durch die Fehlordnung der Gruppen an B3 und C5 verfälscht sind, und Winkel [$^\circ$]: B1–C2 152.5(6), B1–C6 151.5(6), Li1–B1 232.9(8), Li2–B1 227.7(8), Li1–C2 222.1(8), Li2–C2 223.7(8), Li1–C6 221.9(8), Li2–C6 221.9(8), Li1–C4 233.6(8), Li2–C4 218.6(8); C2–B3–C7 110.9(3), C7–B3–C4 125.3(3), C6–C5–Si2 109.9(3), Si2–C5–C4 127.0(3); C7–B3–C4–Si1 37.0(5), Si1–C4–C5–Si2 –38.9(5).



ten Lithium-Ionen der Dilithiumverbindung des 1,2-Diboratabenzols, **1a**^[1], – oberhalb und unterhalb des Zentrums des nahezu planaren Sechsrings (maximale Abweichung von der besten Ebene 6.1(4) pm; Abstände Li1–Ebene 170.3, Li2–Ebene 166.6 pm). Die Struktur weist allerdings eine Lagefehlordnung auf, bei der eine alternative Anordnung des Moleküls durch eine Vertauschung der *t*Bu–B3- und der Me₃Si–C5-Einheit beschrieben werden kann. Abbildung 1 und die geometrischen Angaben